

ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT MATERIAL

Patent number: JP63238166
Publication date: 1988-10-04
Inventor: ISODA SATORU; KAMIYAMA TOMOTSUGU;
KAWAKUBO HIROAKI
Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- **International:** C08G61/10; C08G61/12; C08L101/00; H01L29/28
- **European:**
Application number: JP19870073347 19870326
Priority number(s): JP19870073347 19870326

Abstract of JP63238166

PURPOSE: To obtain an organic electronic element material having anisotropy of electrical conduction controllable at molecular level, by using a functional molecule containing a functional group having electron-transmission ability in the molecule and transmitting electron between the functional groups according to a quantum mechanical tunneling mechanism. **CONSTITUTION:** The objective organic electronic element substance is composed of a functional molecule containing plural functional groups composed of a functional molecule containing plural functional groups having electron transmission ability in the molecule and disposed in a manner that electron can be transmitted between the functional groups or composed of plural number of functional molecules each having one functional group and disposing the compounds in a manner that electron can be transmitted between said functional groups. The functional group is an oxidation-reduction substance selected from porphyrin derivatives, phthalocyanine derivatives, isoalloxazine derivatives, viologens and organometallic complexes. The skeleton of the functional molecule is a polymeric compound, a fatty acid or a cyclic organic compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-238166

⑤Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	⑬公開 昭和63年(1988)10月4日
C 08 L 101/00	LSY	7019-4J	
C 08 G 61/10	NLF	A-2102-4J	
61/12	NLJ	A-2102-4J	
H 01 L 29/28		6835-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④発明の名称 有機電子素子材料

②特願 昭62-73347
 ②出願 昭62(1987)3月26日

④発明者 磯田 哲 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 中央研究所内
 ④発明者 上山 智嗣 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 中央研究所内
 ④発明者 川瀬 広明 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 中央研究所内
 ④出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
 ④代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

有機電子素子材料

2. 特許請求の範囲

(1) 分子内に電子伝達能を持つ機能団を1個以上有する機能分子を構成材料とし、上記機能団間の電子伝達を量子力学的トンネリング機構に従わせることにより、上記電子伝達の方向に異方性を持たせ、その異方性を制御可能とした有機電子素子材料。

(2) 機能分子は、分子内に電子伝達能を持つ機能団を複数個有し、これらの機能団を相互に電子伝達が可能なように配置したものである特許請求の範囲第1項記載の有機電子素子材料。

(3) 機能分子は分子内に電子伝達能を持つ機能団を1個有するものであり、上記機能分子を複数個組合せて上記機能団間で電子伝達が可能なように配置した特許請求の範囲第1項記載の有機電子素子材料。

(4) 電子伝達能を持つ機能団は、ポルフィリン誘

導体、フタロシアニン誘導体、イソアロキサン誘導体、ビオロゲン類、および有機金属錯体のうちの少なくとも1種よりなる酸化還元物質である特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の有機電子素子材料。

(5) 機能分子は骨格部として、高分子化合物、脂肪酸、環状有機化合物、またはこれらの物質の誘導体を有する特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の有機電子素子材料。

(6) 高分子化合物は、ポリペプチド、ポリスクレオチド、ポリアミド、ビニルポリマー、ポリエスチル、兀電子共役系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドイミド、またはフェノール系ポリマーである特許請求の範囲第5項記載の有機電子素子材料。

(7) 兀電子共役系ポリマーは、ポリアセチレン、ポリビロール、またはポリバラフェニレンである特許請求の範囲第6項記載の有機電子素子材料。

(8) 脂肪酸は、ステアリン酸またはドデカン酸である特許請求の範囲第5項記載の有機電子素子材料。

(9) 環状有機化合物は、シクロデキストリンである特許請求の範囲範囲第5項記載の有機電子素子材料。

即骨格部に、金属と直接化学結合を行う官能基を有する特許請求の範囲第1項ないし第9項の何れかに記載の有機電子素子材料。

(10) 官能基はS-H基またはS-Cl基である特許請求の範囲第10項記載有機電子素子材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は電子素子に用いる電子材料に関するもので、電子伝達能をもつ機能団を利用して電気伝導の異方性を分子レベルの超微細な大きさ(数十~数百Å)で制御することができるようとしたものである。

(従来の技術)

従来、例えば青木昌治著「電子物性工学」電子通信学会編P. 284に示されるように電子素子に用いられている電子材料、例えばS_i半導体では、結晶の帯理論により導電性が発現することが知ら

このため、イオン注入を微細領域に行うなどの微細加工技術を駆使して素子としての微細化を図ってきた。LSIはその良い例である。

ところでLSIのメモリ容量と演算速度を上昇させるには、素子そのものの微細化が不可欠であるが、S_iを電子材料とする素子では0.2μm程度の微細パターンで電子の平均自由行程度と素子サイズとがほぼ等しくなり、素子の独立性が保たれなくなるという限界を抱えている。このように、現行の素子材料を用いることでは、素子の微細化の点で限界があるため、新しい電気伝導の機構に基づく電子素子材料であって上記0.2μmの壁を破ることができる材料が求められている。

この発明は上記のような要求に答えるためになされたものであり、電気伝導の方向異方性を分子レベルで制御できる電子素子材料を得ることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

ところで、微生物の生体膜及び高等生物のミトコンドリアの内膜中には、それぞれ機能は異なる

れている。第8図にP形シリコンのエネルギー準位図を示す。S_i結晶中にインジウムなどの不純物が存在すると図に示すように不純物準位を形成し、充满帯から電子を受けとり充满帯に正孔が生じこれがキャリアとなり導電性を呈する。

このように、S_i半導体では結晶場の中での帯構造で電気伝導の性質が規定されている。このため、導電性をもたらすキャリア(電子或は正孔)は、結晶構造の中を拡散してランダムに移動するため、伝導方向の分子レベルの超微細な大きさ(数十~数百Å)での制御は不可能である。

S_i半導体に限らず、現在迄に使用されている電子材料では、伝導方向を分子レベルで制御可能なもののは知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の電気伝導性電子材料は、以上のような帯理論を伝導機構とするものが大半であり、そうでない場合もキャリアの存在空間が1000Å以上の広がりをもっているために、伝導方向を分子レベルの大きさに制御することが不可能であった。

が、H₂、有機酸、NAD(P)H(Nicotinamide Adenine Dinucleotide (Phosphate))などの還元性の化学物質から電子を引き抜く酵素蛋白質とともに、その引き抜かれた電子を生体膜の定められた方向に運ぶ電子伝達能を有する蛋白質(以下、電子伝達蛋白質と記す)が複数種類存在している。そしてこれらの電子伝達蛋白質は生体膜中に一定の配向性をもって埋め込まれ、分子間で電子伝達が起こるよう特異的な分子間配置をとっている。

このように、電子伝達蛋白質は生体膜中で精巧な配置をもって連鎖状に並んでいるため、電子を蛋白質連鎖に沿って流すことが可能で、電子の動きの方向を分子レベルで制御することができる。

第9図に電子伝達蛋白質の連鎖(電子伝達系)の一例として、ミトコンドリアの内膜の電子伝達系を模式的に示す。図において、(a)はミトコンドリアの内膜、(b)~(d)は電子伝達蛋白質であり、還元性有機物であるNADH(図中L)、コハク酸(図中M)からそれぞれNADH-Q還元酵素(b)、コハク酸脱水素酵素(d)により引き抜かれた電子は、

NADH - Q還元酵素例、コハク酸脱水素酵素 00 → チトクローム b 111 → チトクローム c 1 00 → チトクローム c 00 → チトクローム a 00 → チトクローム a 3 個の経路で伝達し、出口側 N で最終的に酸素に渡され、水を生ずる。

第 9 図に示した電子伝達蛋白質は電子伝達時に酸化還元（レドックス）反応を伴い、各電子伝達蛋白質のレドックス電位の負の単位から正の単位へと分子レベルで方向を制御して電子を流すことができる。

最近の知見によれば、分子レベルで方向を制御して電子を流すことができる生体の電子伝達系の機能は、電子伝達蛋白質の中に存在するヘムなどの電子伝達能を有する機能團の特性によって量子力学的トンネリング機構（例えば文献 J. J. Hoplie 1d: Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 71, 3640 (1974) に記載）に従って実現されていることが知られている。

したがって、生体内の電子伝達蛋白質と同様の機能分子、すなわち電子伝達能をもつ機能團とそ

の（1c）-（1d）間では電子が流れるが、電極（1a）-（1c）間、（1a）-（1d）間、（1b）-（1d）間、（1b）-（1c）間では電子が流れない。このように、本件の有機電子素子材料により電子移動の方向性を分子レベルで制御することができる。この作用を実現できる。生体物質以外の電子材料は現在迄知られていない。

（実施例）

以下、本発明の一実施例を図について説明する。第 3 図は、電子伝達能をもつ機能團（3）を分子内に 1 個もつ機能分子（2）の三層累積膜を示している。三層の機能分子（2）を同一の分子で構成すると電子の移動度は分子（2a）から（2c）の方向と分子（2c）から（2a）の方向で同等であるが、三層の機能分子をそれぞれ異なる分子で構成すると分子（2a）から（2c）の方向と（2c）から（2a）の方向の電子の移動度を異なるものにすることが可能である。本図の場合も、第 2 図の場合と同様の原理により電子移動は図中実線の矢印部分で行なわれ、破線の矢印部分では行なわれない。

第 4 図は、電子伝達能をもつ機能團（3a）、（3b）、

の空間配置を規定する骨格部分からなる機能分子を人工的に合成し、それを単独あるいは複数分子組合せることにより、生体内の電子伝達系と同様に電子の移動方向を分子レベルで制御できると考えられる。

すなわち、この発明に係る有機電子素子材料は、分子内に電子伝達能を持つ機能團を 1 個以上有する機能分子を構成材料とし上記機能間の電子伝達を量子力学的トンネリング機構に従わせることにより、上記電子伝達の方向に異方性を持たせ、その異方性を制御可能としたものである。

（作用）

第 1 図は、電子伝達能をもつ機能團（3）を分子内に 2 個もつ機能分子（2）の単分子膜に 2 つの電極（2a）、（2b）を設けた場合の模式図である。電子移動は、機能團間の距離と機能團の電子の波動関数の重なりに大きく依存するため、図中の実線で示した矢印の領域で電子が流れるが破線の矢印の領域では電子が流れない。これにより第 2 図の如く電極を形成した場合、電極（1a）-（1b）間或いは電

極（1c）-（1d）間では電子が流れるが、電極（1a）-（1c）間、（1a）-（1d）間、（1b）-（1d）間、（1b）-（1c）間では電子が流れない。このように、機能團を電子の量子力学的トンネリングが起こる範囲内で任意に配置することにより、電子移動の通路（バス）を分子レベルで任意に設定することができる。

第 5 図は、電子伝達機能分子を三次元的に配列した場合の模式図である。機能分子を適当に配列させることにより電子は、機能團間を電子移動することができるため、例えば矢印で示すように三次元的な電子の移動方向を分子レベルで制御することができる。

なお、この発明の有機電子素子材料は、機能分子の骨格部分と機能團とが化学結合しており、さらに機能團の周囲の骨格部分と機能團とが三次元的な分子間相互作用をするように作成する。三次元的な分子間相互作用には、① 静電相互作用、② 配位結合、③ 水素結合、④ 疎水相互作用などの近距離力がある。これによって機能團の分子内の位置と配向性を規定でき、任意に異方性を制御でき

る。

第6図は配位結合を利用した場合の機能団と骨格部の相互作用を示す説明図であり、この例では機能団がヘム、骨格部がポリベブチドである。図面左側のヘムはポリベブチドのヒスチジン残基2個と配位結合しており、右側のヘムはポリベブチドのヒスチジンおよびメチオニン残基と配位結合している。このような構成にすることにより、2個のヘム間の距離を固定し、かつヘム間の配向性を相互に同一面内で平行に配位させることができ、量子力学的トンネリングを起こさせることができる。

第7図は静電作用を利用した場合の2個の機能分子間の相互作用を示す説明図であり、この例では機能団がヘム、骨格部がポリベブチドである。図面左側の分子のヘムはヒスチジン残基と配位結合し、右側の分子のヘムはヒスチジン残基およびメチオニン残基と配位結合している。これら2個の機能分子を組合せるのに、左側の分子のアミノ酸残基のアンモニウム基とが-と+の静電作用で

接合する分子間力を利用している。このように構成することにより、機能団間の距離と配向性を規定できる。

なお、機能団としては、例えばポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、イソアロキサジン誘導体、ビオロゲン類、有機金属錯体等の酸化還元物質等が用いられ、骨格部としては、例えばポリベブチド、ポリスクリオチド、ポリアミド、ビニルポリマー、ポリエステル、兀電子共役系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドイミド、フェノール系ポリマー等の高分子化合物や、ステアリン酸、ドデカン酸等の脂肪酸や、シクロデキストリン等の環状有機化合物等が用いられる。また、特に、兀電子共役系ポリマーとしては、ポリアセチレン、ポリビロール、ポリバラフェニレン等が用いられる。

さらに、骨格部に、金属と直接化学結合する例えばSH基、SI-CI基等の官能基を有していると化学修飾への利用が容易となる。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、分子内に電子伝達能を持つ機能団を1個以上有する機能分子を構成材料とし、上記機能団間の電子伝達を量子力学的トンネリング機構に従わせることにより、上記電子伝達の方向に異方性を持たせ、その異方性を制御可能としたので、電気伝導の方向異方性を分子レベルで制御できる有機電子素子材料が得られる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はこの発明による有機電子素子材料の作用を説明する模式図、第3図はこの発明の一実施例による機能団を分子内に一個持つ機能分子の三層累積膜を示す模式図、第4図はこの発明の他の実施例による機能団を分子内に3個持つ機能分子の单分子膜を示す模式図、第5図はこの発明の他の実施例による機能分子を三次元的に配列した場合を示す模式図、第6図は配位結合を利用した場合の機能団と骨格部の相互作用を示す説明図、第7図は静電作用を利用した場合の2個の機能分子間の相互作用を示す説明図、第8図はP

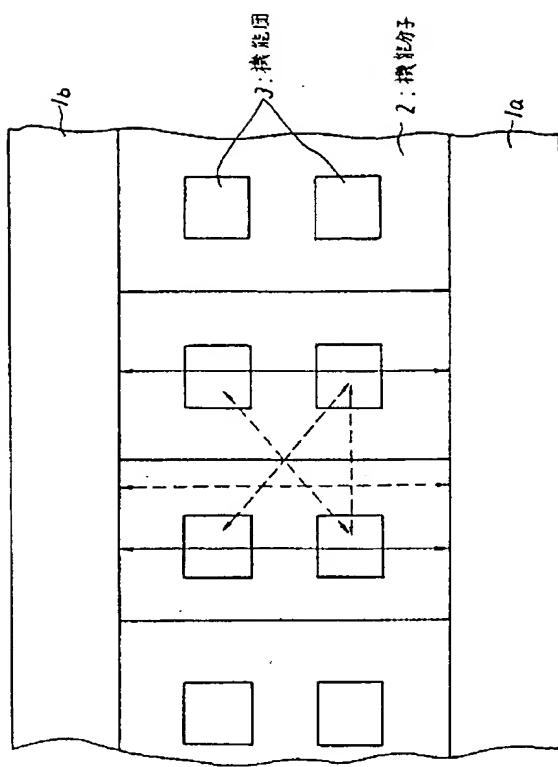
形シリコンのエネルギー準位を示す説明図、第9図は電子伝達蛋白質の電子伝達の様子を示す説明図である。

図において、(1a)～(1d)は電極、(2)、(2a)～(2c)は機能分子、(3)、(3a)～(3c)は機能団である。

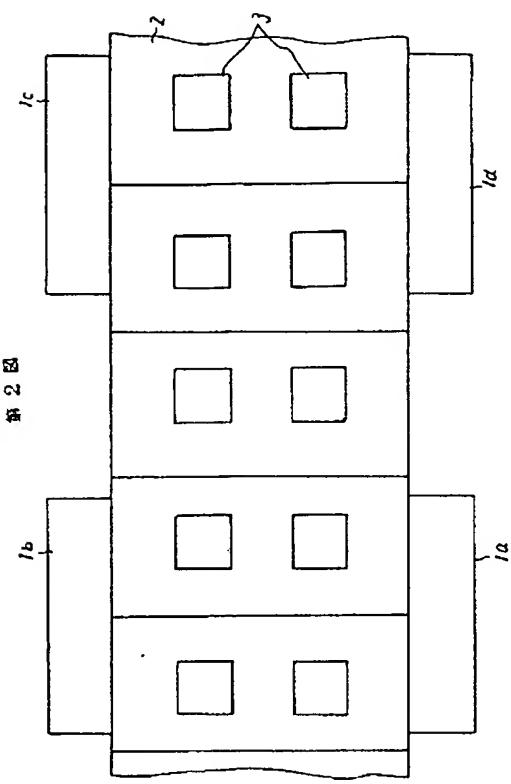
なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示すものとする。

代理人 大岩増雄

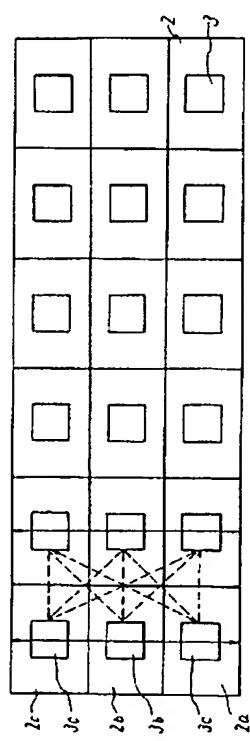
第1図



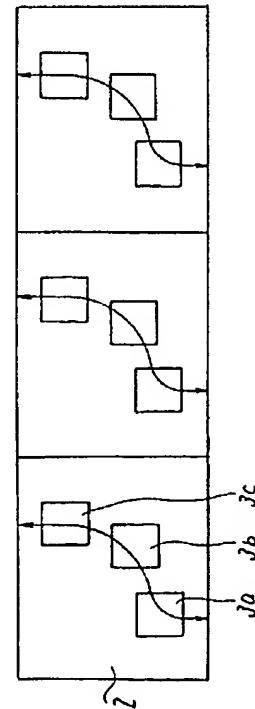
第2図



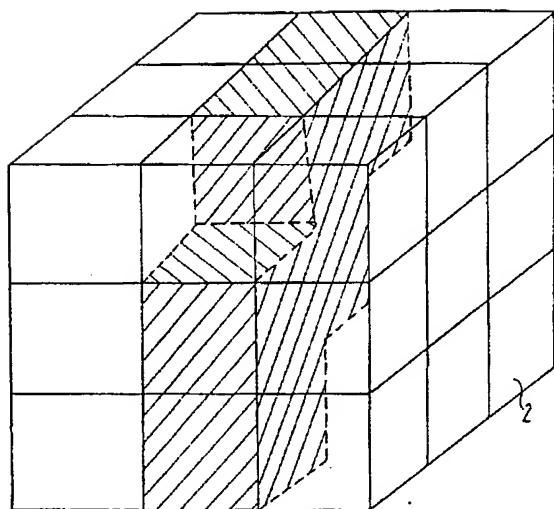
第3図



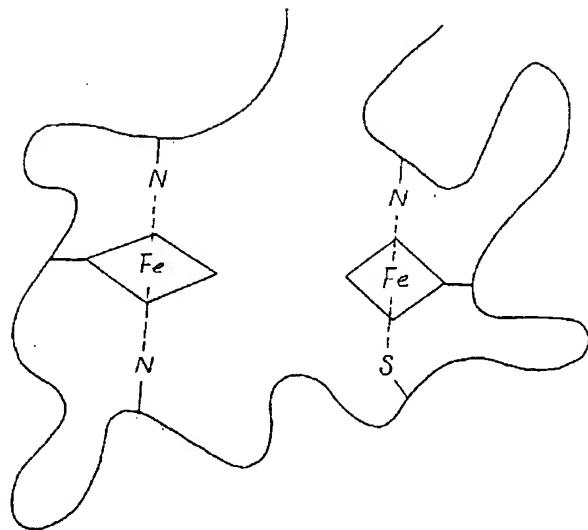
第4図



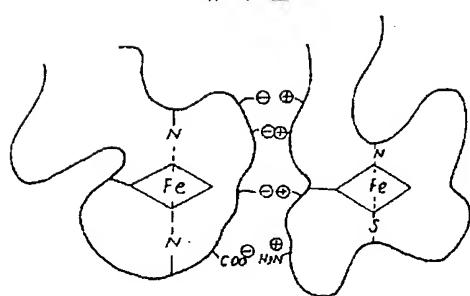
第5図



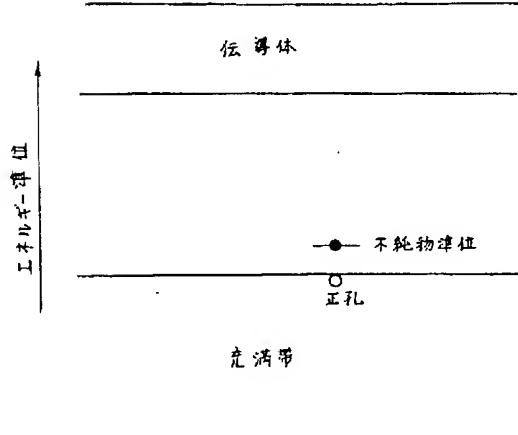
第6図



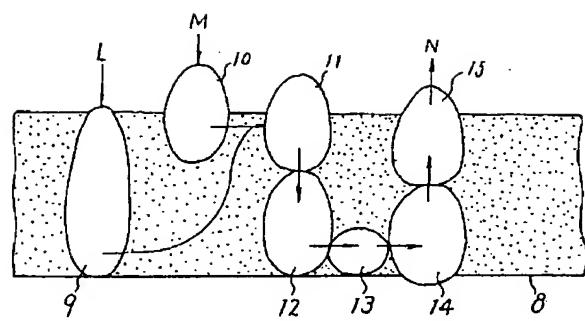
第7図



第8図



第9図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)